

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-017593

(43)Date of publication of application : 26.01.1993

(51)Int.Cl. C08J 5/06
C08J 5/10
C08K 3/04
C08K 7/06
C08L101/00
// C08L101:00

(21)Application number : 03-171052

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.07.1991

(72)Inventor : OKADA TORU
MATSUSHITA TETSUO

(54) HEAT-CONDUCTIVE MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a heat-conductive molded article having excellent moldability and heat-conductivity and high mechanical strength and useful for heat-exchanger, etc.

CONSTITUTION: A molding material for the subject article is produced by impregnating a thermosetting resin (e.g. epoxy resin) containing graphite powder having a purity of 75% and an average particle diameter of $\square 40 \mu\text{m}$ (preferably $\square 10 \mu\text{m}$) in paralleled carbon fibers. The amount of the thermosetting resin is 20-80wt.% (preferably 30-70wt.%) and that of the sum of the carbon fiber and graphite powder is 20-80wt.%. The weight ratio of the carbon fiber to the graphite powder is 25:75 to 95:5, preferably 30:70 to 90:10.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.03.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 7 5 9 3

(43) 公開日 平成5年(1993)1月26日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J	5/06	7188-4 F		
	5/10	7188-4 F		
C 0 8 K	3/04	K A B	7167-4 J	
	7/06	K C J	7167-4 J	
C 0 8 L	101/00	7167-4 J		
審査請求 未請求 請求項の数 2				(全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-171052

(22) 出願日 平成3年(1991)7月11日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 岡田 徹

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 松下 哲男

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 一雄

(54) 【発明の名称】 熱伝導性成形品

(57) 【要約】

【目的】 成形性、熱伝導度にすぐれると同時に機械的強度の高い熱伝導性成形品を提供することにある。

【構成】 熱交換器用等の熱伝導性成形品であって、一方向引揃えの炭素繊維に熱硬化性樹脂と黒鉛粉末を含浸した成形材料からなることを特徴とする伝熱管等の成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一方向に引揃えた炭素繊維に黒鉛粉末を含む熱硬化性樹脂が含浸されている成形材料からなることを特徴とする熱伝導性成形品。

【請求項 2】 熱硬化性樹脂 20-80 重量%、一方向に引揃えた炭素繊維と粒径 40 μ m 以下の黒鉛粉末との合計が 20-80 重量%であり、かつ、炭素繊維と黒鉛粉末との割合が 25:75~95:5 (重量比) であることを特徴とする熱伝導性成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱伝導性の成形品に関する。さらに詳しくは、成形性、熱伝導度及び機械的強度にすぐれた熱交換器用の伝熱管等の成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、塩酸、硫酸のような流体を加熱する耐蝕性熱交換器等の伝熱管として、ステンレス鋼、チタン合金等が一般に用いられている。しかし、これらの素材は加工が難しく仕上げ表面の平滑性が悪く、そのため流体の圧損が大きく、またスケールの付着や伝熱境界が生じやすく、熱交換効率に欠点があった。

【0003】 そのため、最近では、耐蝕性の良い熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂を素材として、射出成形や圧縮成形によって伝熱管を成形する試みがなされている。一般に、熱交換器の熱交換効率を高めるには、平滑性を高め伝熱面積をできる限り大きくとり、伝熱部の膜厚を薄くし、かつ熱交換部の熱伝導度を高め、さらに熱交換部がスケール等で汚れないようにする必要がある。

【0004】 上記のような樹脂素材を用いると平滑性が良いことから、流体の流動効率が低い利点があるが、熱伝導度が小さいため大きな伝熱面積が必要となるので、これを改善するために熱伝導性が良好な黒鉛粉末や炭素繊維を短く切断したものを樹脂に混合し、熱伝導度を高める技術が開示されている。しかしながら、黒鉛粉末の場合は該樹脂に混入する量を多くするほど機械的強度が著しく損なわれる。これは黒鉛粉末の粒子形態から何ら補強効果を持たないためと思われる。

【0005】 このため黒鉛粉末の添加量を低く制限する必要がある、熱伝導度を十分に高めることはできなかった。しかも、使用中の破損の危険性から膜厚の薄い成形品は使用することができなかった。一方、炭素繊維を短く切断して樹脂と混合し、熱伝導度を高める試みは、成形する際に、成形品中での炭素繊維の分散が不均一になり機械的強度の低下を招くのみならず熱伝導度を十分に高めることはできなかった。

【0006】 また、黒鉛粉末と短く切断した炭素を樹脂と混合して熱伝導率を高める試みもなされているが (特開昭 63-194195 号公報、特開平 2-163137 号公報)、成形時の流動性が悪く、均一な薄膜状の成

形が困難であると共に、機械的強度を十分に高めることができない。すなわち、上記の方法では、機械的強度を保ったまま熱伝導度を有効に上げることが難しいこと、および黒鉛粉末や炭素繊維使用における成形性の低下や、熱伝導度を上げても機械的強度の低下のために流体の流速を上げられず、汚れ成分が沈着し、熱交換率を低下させるものであった。

【0007】 最近、一方向に引揃えた炭素繊維に熱硬化性樹脂を含浸させブリブプレグとした後、多層積層し硬化成形した炭素繊維強化樹脂成形体は、釣竿、ゴルフシャフト等のスポーツレジャー用及び航空機用等の部材として、機械的強度、弾性率及びすぐれた成形性等の面から利用されつつある。しかし、熱交換器用等の伝熱管のような熱伝導性の成形品としては、熱伝導度が充分でなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、成形性にすぐれると共に、熱伝導度と機械的強度を同時に満足する熱伝導性の成形品を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を解決するために、鋭意検討した結果、一方向に引揃えた炭素繊維に黒鉛粉末が配合された熱硬化性樹脂が含浸されている成形材料からなる成形品とすることによって本発明に到達した。すなわち、本発明は、一方向に引揃えた炭素繊維に黒鉛粉末を含む熱硬化性樹脂が含浸されている成形材料からなることを特徴とする熱伝導性成形品、である。

【0010】 本発明の熱伝導性成形品は、熱硬化性樹脂と黒鉛粉末を均一に混合した配合樹脂を、一方向に引揃えた炭素繊維に含浸させることにより、又は、ストランドブリブプレグ、テープ状ブリブプレグ、シート状ブリブプレグ、織編物ブリブプレグ等の成形材料を経由して、フィラメントワインディング成形、ロール成形、圧縮成形、引抜き成形等によって伝熱管等として成形され熱硬化されることによって得られる。

【0011】 そのため、本発明の成形品では、一方向に引揃えた炭素繊維と黒鉛粉末とが併用されていることが不可欠である。両者の使用割合については、使用する黒鉛粉末の粒径、成形品の要求特性等により異なり、一義的に定めることは困難である。しかし、一般的には炭素繊維と黒鉛粉末との比率が 25:75~95:5 (重量比) であり、好ましくは 30:70~90:10 (重量比) の範囲で選定する。

【0012】 本発明に用いる炭素繊維は、黒鉛繊維を包含し、具体的には、ポリアクリロニトリル (PAN) 系、ピッチ系 (石油系、石炭系)、レーヨン系炭素繊維等が挙げられ、成形品の熱伝導度を高めるには、繊維弾性率の高い炭素繊維が好ましいが、繊維弾性率が高くなると機械的強度低下を伴うため、目的とする熱伝導率

と機械的強度によって使い分けられる。

【0013】本発明に使用する黒鉛粉末は、天然黒鉛、人造黒鉛で、純度75%以上のものであり、その粒度は電顕法の平均粒子径で $40\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下のものであり、この中から選ばれた1種又は2種以上を用いて実施してもよい。また、黒鉛粉末に替えて、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、酸化ベリリウム等の無機粉末も特定条件下で 사용할ことができる。

【0014】本発明に用いる熱硬化性樹脂（以下樹脂基材）は、炭素繊維に含浸し、また、黒鉛粉末を混合できるものならば、どのような熱硬化性樹脂も使用できる。例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、シリコン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂等を用いることができ、目的に応じて使用することができる。

【0015】これら樹脂基材のうち、機械的特性、耐薬品性、耐熱性、成形性等に優れ、上記特性のバランスがとれたエポキシ樹脂を主体としたものが最も好ましい。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂あるいは熱可塑性樹脂等を混合して使用してもよいがこれに限定されるものではない。耐熱性の点からは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に、フェノールノボラック樹脂、あるいはグリシジルアミン型樹脂を混合して用いるのが好ましい。

【0016】エポキシ樹脂の硬化剤は一般的に何でもよく酸無水物、ジシアンジアミド、芳香族ジアミン、フェノール樹脂等があるが、目的とする特性によって使い分けられ、耐酸性用途においては、酸無水物が好ましい。これら硬化剤は、一般的には硬化促進剤と併用して用いられ、イミダゾール誘導体、尿素誘導体、弗化ホウ素錯塩類、3級アミン等が例示でき、これらに限定するものではない。

【0017】本発明の成形品中の樹脂基材の配合割合は、20~80重量%、好ましくは、30~70重量%である。樹脂基材が20重量%未満では、成形時の流動性が不足し、品位の低い成形品となり、機械的強度が低い。また、80重量%を越えると、熱伝導度の低下を招くと共に、十分な機械的強度が得られない。

【0018】本発明において、成形品の特性を阻害しない範囲内で各種の添加剤を配合することができる。例えば、熱可塑性樹脂、流動調整剤、可塑剤、安定剤、滑剤、金属を含む無機充填剤等が挙げられる。本発明の成形品の製造において、樹脂基材と黒鉛粉末及び各種の添加剤の混練は、プラネタリーミキサー、ニーダー、ロー

チレン、メチルエチルケトン、メチルセルソルブ、アセトン、メタノール等の溶剤から選ばれた1種又は2種以上の溶剤を用いて粘度調整され、配合樹脂が製造される。

【0019】成形工程は前述した方法等で実施するが、配合樹脂に溶剤を用いた場合は、炭素繊維に配合樹脂が含浸された後、除去される。本発明の熱伝導性成形品は前記のような成形方法を採用することができるので、炭素繊維と黒鉛粉末の分散を均一にすることができ、1mm以下の薄膜のものが可能となった。

【0020】また、一方向引揃えの炭素繊維を任意の方向に配列させる構造によって、炭素繊維が持っている機械的強度特性を十分に活用でき、すぐれた機械的強度を得ることができる。さらに、本発明の成形品はすぐれた熱伝導度を持つ炭素繊維が連続して並んだ層間に、黒鉛粒子で層間距離を縮める又は黒鉛粒子で結ぶことにより、大巾に熱伝導度を向上させることが可能となった。

【0021】

【実施例】以下実施例によって本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例に示す物性は次の測定法による。また、部は重量部を示す。

(1) 熱伝導度

各実施例の平板（厚み約2mm）よりサンプリングし、熱定数測定装置TC-2000（真空理工社製）を用い、比熱容量 C_p （Joule/gK）と熱拡散率 α （ cm^2/sec ）をフラッシュ法で直接測定し、別に測定した密度 ρ （ g/cm^3 ）から、熱伝導度 λ （ W/cmK ）を $\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$ で求め換算して $\text{Kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ で示した。TC-2000による熱拡散率の測定は非接触式で行ない、比熱は接触式で測定した。また、密度は密度勾配管法で測定した。

(2) 引張り強度

JIS K7073に準拠し、恒温槽160℃雰囲気中に15分間保持した後、測定した。

(3) 耐圧強度

シリコンオイルを充填した中空パイプを160℃のシリコンオイル槽中に10分間保持後、シリコンオイルを加圧して耐圧強度を測定した。

【0022】

【実施例1~8、比較例1~6】ビスフェノールA型エポキシ樹脂（AER331、旭化成工業（株）製）100部、テトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂（TETRAD-X、三菱ガス化学工業（株）製）100部、無水メチルナジック酸（無水メチルハイミック酸、日立化成工業（株）製）220部、イミダゾール（1B2EZ、四国化成工業（株）製）2部を加熱ニーダーで樹脂基材を混練した。

【0023】次いで、粒径が $0.4\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $45\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ の黒鉛粉を表1に示す配合重量比で添加しさらに混練した。このとき必要に応じて、

メチルセルソルブ又は塩化メチレンを加え混練した。さらにロールミル上で混練し、均一な配合樹脂を得た。次に、配合樹脂を離型紙上にコーティングしてフィルムを得た。このフィルム上に、表1に示す配合重量比になる様に弾性率24TON/mm²の高強度炭素繊維(HT)及び弾性率40TON/mm²の高弾性炭素繊維(HM)を引き揃えた後、その上に離型紙を載せ、ホットロールで圧縮し、含浸させて一方向ブリブレグを得た。

【0024】作成したブリブレグを30cm四方に切り、面对称になるように±45°で積層し、オートクレーブで80℃1時間、150℃2時間、180℃3時間硬化して、厚み2mmの平板を得た。また、外径7mmの丸鋼にブリブレグをシートローリング成形機で±45°に積層し、ポリエステルテープでテーピング後、オートクレーブ成形と同様の硬化を行ない、外径8.0mm、内径7.0mmの中空パイプを成形した。

【0025】得られた平板より熱伝導度及び引張り強度を測定し、中空パイプで耐圧強度を測定した。これらの*

*結果を表2に示す。

【0026】

【比較例7】実施例1～8及び比較例1～6と同様の樹脂基材及び方法で表1に示す配合樹脂を作製した。この配合樹脂を60～70℃で真空脱泡した後クロムメッキした25cm四方、厚み2mmのスペーサーを持つ金型に流し込み、80℃1時間、150℃2時間、180℃3時間の圧縮成形を行ない、平板を得た。

【0027】得られた平板より熱伝導度及び引張り強度を測定した。なお、中空パイプの成形は実施できなかった。これらの測定結果を表2に示す。本発明の熱伝導性成形品は、熱交換器用パネル、フィン、伝熱管、放熱用電気部品(冷蔵庫の放熱パネル、スピーカーコイルの冷却等)、摺動部材、エレクトロニクス基板、車輛用ラジエーターパネル等の熱伝導性で機械強度の必要とされる用途に有用である。

【0028】

【表1】

		樹脂基材 配合率 (重量%)	炭 素 纖 維 (重量%)		黒 鉛 粉 (重量%)				炭素繊維と 黒鉛粉との 割合 (重量比)
			種 類	配合率	配 合 1		配 合 2		
					粒 径 (μ m)	配 合 率 (重量比)	粒 径 (μ m)	配 合 率 (重量比)	
実 施 例	1	70.7	HT	19.2	2.0	10.1	—	—	65 45
	2	70.1	HT	26.9	0.4	3.0	—	—	89 11
	3	29.7	HT	60.4	10.0	9.9	—	—	86 14
	4	50.5	HT	14.1	2.0	35.4	—	—	28 72
	5	48.3	HT	42.0	2.0	9.7	—	—	81 19
	6	47.9	HT	42.5	10.0	9.6	—	—	80 20
	7	51.5	HT	38.2	0.4	3.1	10.0	7.2	79 21
	8	68.3	HM	21.9	2.0	9.8	—	—	69 31
比 較 例	1	82.3	HT	17.7	—	—	—	—	100 0
	2	72.1	HT	27.9	—	—	—	—	100 0
	3	50.7	HT	49.3	—	—	—	—	100 0
	4	31.0	HT	69.0	—	—	—	—	100 0
	5	52.4	HT	37.1	45.0	10.5	—	—	78 22
	6	49.6	HM	40.5	60.0	9.9	—	—	80 20
	7	70.0	—	—	2.0	30.0	—	—	0 100

【0029】

【表2】

		平 板		中空パイプ
		熱伝導度 (Kcal/m · hr · °C)	引張り強度 (Kg/mm ²)	耐圧強度 (Kg/cm ²)
実 施 例	1	2.94	2.9	42
	2	2.08	5.7	75
	3	3.75	9.6	135
	4	2.35	2.1	35
	5	3.22	5.2	78
	6	3.08	4.8	62
	7	4.37	5.1	74
	8	8.42	4.2	63
比 較 例	1	0.39	3.8	35
	2	0.48	6.1	79
	3	0.52	7.7	84
	4	0.72	10.5	143
	5	0.92	2.6	38
	6	1.12	2.4	33
	7	0.50	1.1	—

【0030】

【発明の効果】本発明の熱伝導性成形品は従来のものに比べ成形性にすぐれ、熱伝導度が大で、かつ、耐熱性が高いものである。また、平滑性にすぐれると共に機械的*

30*強度も大きいので管内流速を大きくすることができ、スケール等の沈着を抑制することが必要な用途に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵
// C 0 8 L 101:00

識別記号 庁内整理番号
7167-4 J

F I

技術表示箇所